

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57207019 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 12 . 82**

(51) Int. Cl **B29C 27/00**

(21) Application number: **56091921**

(22) Date of filing: **15 . 06 . 81**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **MATSUMOTO YOSHIO
FUJII TOSHIO
HASEGAWA KOICHI**

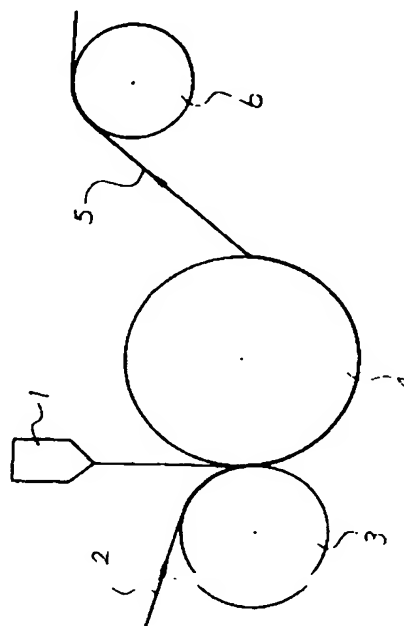
(54) MANUFACTURE OF LAMINATED MOLDINGS

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture laminated moldings excellent in productive efficiency and adhesive strength by a method wherein polyethylene resin mixed with special organic peroxide is extruded and molded at a desired temperature and compressed on to the base material as it is melted.

CONSTITUTION: An organic peroxide[such as t-butyl peroxide (said temperature; 167°C), t-butyl cumyl peroxide (said temperature; 120°C)]wherein the extrusion molding temperature is 100W170°C when the half-life period is 10hr is used. In other words, resin composition having said organic peroxide mixed at 0.01W0.5pts.wt. to 100wt.pts of polyethylene resin is extruded from a T die 1 at 260W360°C in the form of film, while it is melting yet it is compressed on to the base material[such as polyethylene (co-)polymer film]2 with a pressure roll 3 and a cooling roll 4 and then the laminated molding 5 is taken off through a guide roll 6 to obtain the product.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio



①

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-207019

⑬ Int. Cl.³
B 29 C 27/00

識別記号

庁内整理番号
7722-4F

⑭ 公開 昭和57年(1982)12月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ラミネート成形品の製造法

⑯ 特 願 昭56-91921

⑰ 出 願 昭56(1981)6月15日

⑱ 発 明 者 松本良雄

倉敷市広江三丁目1番31-41号

⑲ 発 明 者 藤井敏雄

倉敷市広江三丁目1番100-615

号

⑳ 発 明 者 長谷川幸一

倉敷市広江三丁目1番65-24号

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ラミネート成形品の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) ポリエチレン系樹脂に半減期が10時間となる温度が100～170℃である有機過酸化物を、ポリエチレン系樹脂100重量部に對し0.01～0.5重量部添加し、360～380℃でTダイからフィルム状またはシート状に押出し、次いで酸フィルムまたはシートが溶融状態にあるうちに基材に押圧することを特徴とするラミネート成形品の製造法。
- (2) ラミネート加工する基材としてセロハンあるいは紙を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、フィルム状、シート状等の基材にポリエチレン系樹脂をTダイ法で押出してラミネートし、ラミネート成形品を製造する方法に関する。詳しくは、Tダイ法で分子量の低いポ

リエチレン系樹脂または分子量分布の狭いポリエチレン系樹脂をネックインを起こさずフィルム状、シート状等の基材に高温押出製膜してラミネート成形品を製造する方法に関する。

従来、ポリエチレン系樹脂の押出ラミネートは、高温下で溶融樹脂を押出し、得られた溶融樹脂フィルムを空気と接触させることによりその表面を酸化、活性化させ、フィルム状、シート状等の他の基材と張り合わせるにより製造されていた。この場合、溶融樹脂温度は高い相空気による酸化の程度が大きく、基材との接着強度は大きくなるが、一般には、300℃を超える温度域での成形であるため、以下のような種々の問題が生起する。

例えば、紙のようにしみ込み易いフィルム状基材へラミネートする場合には、乾燥性に優れた分子量の低い樹脂を用いることが望ましいが、余りに分子量が低いとTダイから押出した溶融樹脂フィルムの厚みが小さくなるという、いわゆるネックインの現象が大きくなつたり、押出製

膜されたフィルム両端が厚肉となる、いわゆる耳高現象を起すため、耳高をスリットカットしなければならず生産性が低下する。

また、同様に分子量分布の狭い樹脂の場合にもネックインが大きくなるなど上述のような問題が生じる。

ネックインが大きくなる原因は、分子量の低い樹脂または分子量分布の狭い樹脂を溶融状態で引張変形する際に粘度（伸長粘度）が小さい、すなわち、溶融物の弾性回復力が小さいために、Tダイスリットから押出された時の形状が保持できないことに起因する。

そこで、ネックインを小さくする対策として溶融弾性を上げるためラミネート加工の際に、溶融樹脂フィルムの温度を低くすることが考えられるが、温度が低くなると溶融樹脂フィルムの表面が充分に酸化されず、ラミネート成形品の接合強度が低下する。

本発明者らは、このような状況に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポ

リエチレン系樹脂に特定の有機過酸化物を添加して所定の温度域でラミネート加工することにより上記のような問題点を解決できることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところは、ポリエチレン系樹脂に半減期が10時間となる温度が100～170℃の有機過酸化物を、ポリエチレン系樹脂100重量部に対し0.01～0.5重量部添加し、260～360℃でTダイからフィルム状またはシート状に押出し、次いで該フィルムまたはシートが溶融状態にあるうちに基材に押圧することを特徴とするラミネート成形品の製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する有機過酸化物としては、半減期が10時間となる温度が100～170℃、好ましくは110～160℃のものであり、具体的には、 α -ブチルパーオキサイド（半減期が10時間となる温度167℃）、クメンハイドロパーオキサイド（同158℃）、ジイソブ

ロピルベンゼンハイドロパーオキサイド（同122℃）、 p -メンタンハイドロパーオキサイド（同133℃）、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド（同154℃）、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド（同153℃）等のモノアルキルハイドロパーオキサイド、あるいは、 α -ブチルパーオキサイド（同154℃）、 α -ブチルクミルパーオキサイド（同120℃）、ジクミルパーオキサイド（同118℃）、 α , α -ビス（ α -ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（同114℃）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサノ-2（同122℃）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサノ-3（同120℃）等のジアルキルパーオキサイドが挙げられる。

上記のような有機過酸化物を添加するとネックインや耳高現象が防止できるのは、有機過酸化物から発生したフリーラジカルにより、ポリエチレン系樹脂の分子間に部分的にカッブリ

ングが起こり見掛け分子量が增加し溶融樹脂の伸長粘度が向上するためと推察される。

本発明の有機過酸化物は、他の有機過酸化物に比し、水素引き抜き効果が著しく小さいので、高温下のラミネート加工時でも比較的安定していることが特徴である。他の有機過酸化物は水素引き抜き効果が大きいので分解し易く、所定の温度になるまでに大部分が分解してしまい本発明の効果は得られない。

本発明にいう有機過酸化物以外の有機過酸化物あるいは無機過酸化物を添加した場合、ポリエチレン系樹脂の架橋の程度が大きくなりすぎてゲルが多発し、それらのゲルが応力集中点となり、溶融樹脂膜が破れ易くなり、肉割れが不可能となる。あるいは、押出過程で架橋を起こし、溶融樹脂が流動性を失ない、成形機による押出しが不可能となつたりする。

一方、本発明の有機過酸化物を添加すると架橋によるゲルの発生は実質上認められない。即ち、分子間カッブリングが架橋を生じるほど強

くはなく、もつばら溶融体の伸長粘度を大きくすることによりのみ作用し、したがって、ゲルとして感知される未溶融状の架橋物は発生せず、ゲルの発生も少なくなるためと考えられる。

有機過酸化物の添加量は、樹脂100重量部に対して0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.4重量部である。添加量が0.5重量部より多い場合は、ゲルの発生が増加して薄肉成形が困難となり、逆に0.01重量部より少ない場合は、本発明の効果が十分に現われない。

ポリエチレン系樹脂と有機過酸化物との混合方法は、通常行なわれている方法でよく特に限定されない。例えばパンバリーミキサー、コンティニアスミキサー等を使用してポリエチレン系樹脂中に所定量の有機過酸化物を溶解しベレット化する方法、あるいは直接成形機に投入する方法で行なえば良い。また、ポリエチレン系樹脂中に有機過酸化物を高濃度で混合したものをあらかじめベレットにし、次いで有機過酸化物を含有しない樹脂のベレットに混合する、い

と他の重合体とのポリエチレン系ブレンド組成物も使用できる。該ポリエチレン系ブレンド組成物中の他の重合体の含有量は、50重量%以下、好ましくは20重量%以下となるように配合される。上記他の重合体としては、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリエチレンアイオノマー等が挙げられる。

更に、本発明においては、ポリエチレン系樹脂と共に必要に応じて任意に顔料、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の樹脂に常用される添加剤を添加しても良い。

ポリエチレン系樹脂にラミネート加工するフィルム状、シート状基材としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル、ポリスチレン、アルミニウム箔、紙、セロハン等のフィルム状、シート状材

料を用いるマスターバッチ方式で混合することもできる。

押出ラミネート加工する温度は、260~360℃、好ましくは270~350℃である。360℃以上では本発明の効果が小さく、またゲルの発生が増加するので好ましくない。260℃以下では、フィルム状基材との接着強度が不十分となる。

押出ラミネート加工するポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンの他にエチレン系共重合体を使用できる。たとえば、50重量%以下、好ましくは20重量%以下のプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ビニルアセテート、アクリル酸、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーを含有するエチレン系共重合体を使用できる。また、エチレン-アクリル酸コポリマーを金属イオンで中和したポリエチレンアイオノマーも使用可能である。

ポリエチレン系樹脂としては、ポリエチレン

料が使用可能である。これら基材は通常のフィルム状のほか、織物状シート、布状シートの形態で使用することもできる。

第1図は本発明方法に用いるラミネーターの一例を示す説明図である。

図中1はTダイ、2は基材、3は押圧ロール、4は冷却ロール、5はラミネート成形品、6はガイドロールをそれぞれ示す。

溶融樹脂フィルムをTダイ1からフィルム状基材2の表面に押出し、押圧ロール3と冷却ロール4の間を通して接合する。次いで溶融樹脂フィルムが積層(ラミネート)されたラミネート成形品5を冷却ロール4で冷却し、ガイドロール6を通して巻取工程に送る。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その教旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中メルトインデックス(以下MIと略記する)は、ASTM D1238-657に従い、また密度はASTM D1505-68に従って測定

した値である。

また、各実施例および比較例は以下のものを用いてラミネート加工したものである。

○ 成 形 機

ラミネーター：住友重機械工業株式会社、スクリーン径400

Tダイ：ストレートマニホールドダイ450mm 幅

スクリーン回転数：45r.p.m

引 取 速 度：50m/min

冷却ロール温度：15.5℃

冷 却 ロール：セミマツト仕上

○ フィルム状基材：東京セロファン紙株式会社、セロファンPT[®]300

厚み=2/16、幅=500mm

○ ラミネート用熱可塑性合成樹脂

低密度ポリエチレン：三菱化成工業株式会社、ノバテック-L

M420(MI=22, 密度=0.918)

(ノバテックは三菱化成工業株式の登録商標)

ラミネートコート厚み：25μ

実施例1

低密度ポリエチレン100重量部に有機過酸

条件と同条件で溶融樹脂を押し出し、ラミネート加工せずにそのまま流れ流しにして溶融樹脂フィルムにゲル(0.5mm以上)をカウントしたもので評価の基準は下記の通りである。

- | | | |
|---|-----|-----------|
| ○ | ... | 1分間に10個以内 |
| △ | ... | 10~40個 |
| × | ... | 40個以上 |

結果は第1表に示した。

実施例2

p-メンタンハイドロパーオキシサイドの使用量を0.2重量部とした以外は実施例1と同じに行なつた。結果は第1表に示した。

実施例3,4

ラミネート加工温度をそれぞれ270℃、345℃とした以外は実施例1と同じに行なつた。結果は第1表に示した。

実施例5,6

有機過酸化物として、1,1,3,3-テトラメチル-2,2,4,4-テトラヒドロパーオキシサイド(日本油脂株式会社、パーオクタH)またはα,α'-ビス(1,1-

化)としてp-メンタンハイドロパーオキシサイド(日本油脂株式会社、パーメンタH)を0.03重量部添加し、パンパリーミキサーにより混合ペレット化した後、310℃で前述の成形機によりラミネート成形品を得た。得られたラミネート成形品につき、ネックイン、接着強度、ゲルの状況を測定した。

各測定方法を以下に示す。

(1) ネックイン：

(Tダイ直後の溶融樹脂フィルムの幅) - (冷却ロール直前の溶融樹脂フィルムの幅) を測定した値

(2) 接 着 強 度：

幅25mmのたんざく形のラミネート製品をはがしていく時の最高強度であり、引張速度300mm/min、測定温度20℃、相対湿度65%で測定した値

(3) ゲルの状況：

製した溶融樹脂のゲルの発生状況を観察したものであり、Tダイよりラミネート加工

ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン(日本油脂株式会社、ペロキシモン)を使用した以外は実施例1と同じに行なつた。結果は第1表に示した。

比較例1~3

p-メンタンハイドロパーオキシサイドの使用量を0.7重量部、0.005重量部および0(無添加)とした以外は実施例1と同じに行なつた。結果は第2表に示した。

比較例4,5

ラミネート加工温度をそれぞれ240℃、380℃とした以外は実施例1と同じに行なつた。結果は第2表に示した。

比較例6

有機過酸化物として1,1,3,3-テトラメチル-2,2,4,4-テトラヒドロパーオキシサイド(日本油脂株式会社、パーブチルI B、半減期が10時間となる温度は78℃)を使用した以外は実施例1と同じに行なつた。結果は第2表に示した。

第 1 表

実施例	有機過酸化物			ラミネート 加工温度 (℃)	ネックイン (mm)	接着強度 (g/2.5cm)	ゲルの状況
	種 類	半減期が10時間 となる温度 (℃)	量 (重量部)				
1	p-メンタンハイドロパーオキシド	133	0.03	310	35	410	○
2	"	"	0.2	"	30	410	○
3	"	"	0.03	270	30	360	○
4	"	"	"	345	40	420	○
5	1,1,3-テトラメチル-ブチルハ イドロパーオキシド	153	"	310	35	410	○
6	α , β -ビス(ヒ-ブチルパーオキシイ ソプロピル)ベンゼン	114	"	"	30	400	○

第 2 表

比較例	有機過酸化物			ラミネート 加工温度 (℃)	ネックイン (mm)	接着強度 (g/2.5cm)	ゲルの状況
	種 類	半減期が10時間 となる温度 (℃)	量 (重量部)				
1	p-メンタンハイドロパーオキシド	133	0.7	310	30	-	×
2	"	"	0.008	"	120	400	○
3	"	"	0	"	150	400	○
4	"	"	0.03	240	25	250	○
5	"	"	"	380	65	-	×
6	ヒ-ブチルパーオキシイソブチレ ート	78	"	310	25	200	△

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法に用いるラミネーターの一例を示す説明図である。

図中1はエディ、2は基材、3は押圧ロール、4は冷却ロール、5はラミネート成形品、6はガイドロールをそれぞれ示す。

第1図

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長 谷 川 一

(ほかノ名)

